

中国阿魏属的黄酮体成分及其分类学意义*

陈晓亚

刘启新

(南京大学生物系, 南京)

(江苏省植物研究所, 南京)

摘要 通过对国产阿魏属 (*Ferula*) 16 个种的化学分析, 发现其中 13 个种含黄酮体成分, 包括槲皮素、山奈酚和芹菜素的糖甙, 以槲皮素成分最普遍。这些成分多为伞形科植物所常见, 与对山芹属的研究结果较接近。未发现黄酮体的三个种, 即新疆阿魏、阜康阿魏和托里阿魏, 均为具有强烈臭味的药用植物。本属近前胡亚属的国产种类常为分布于半湿润山坡的高大草本, 所含黄酮体以槲皮素糖甙为主, 而分布于干旱生境的种所含化合物较复杂, 除槲皮素外, 还含有芹菜素和山奈酚成分。本文还根据黄酮体成分对部分种的系统位置作了讨论。

关键词 阿魏属; 伞形科; 黄酮醇; 黄酮; 化学分类

阿魏属 *Ferula* L. 是伞形科 Umbelliferae 前胡族 Peucedaneae 的一个大属, 有近百种, 主要分布于中亚地区。我国约 20 余种, 主产新疆, 部分种供药用。国内外学者对该属作了不同程度的分类学研究(沈观冕等, 1975; Borisov et al., 1977; Korovin, 1947), 其中 Korovin (1947) 提出的分类安排基本沿用至今。

本属植物含丰富的树胶、挥发油、香豆素类成分(中国科学院上海药物研究所, 1982; 江苏新医学院, 1977), 但对其黄酮体成分的报道甚少, 仅 Crowden et al. (1969) 报道了一个种 (*F. sadlerana* Ledeb.) 含槲皮素。本文首次较详细地报道了阿魏属植物的黄酮体成分, 对该属药用资源的合理利用及其系统分类提供了新信息。

一、实验部分

(一) **材料** 以花果期植物基生叶叶片为材料, 标本采自我国新疆、山西和山东, 计 16 种: 1. 山地阿魏 *F. akitschkensis* B. Fedtsch.; 2. 硬阿魏 *F. bungeana* Kitag.; 3. 灰色阿魏 *F. canescens* Ledeb.; 4. 里海阿魏 *F. caspica* M. B.; 5. 裂叶阿魏 *F. dissecta* Ledeb.; 6. 多伞阿魏 *F. ferulaeoides* (Steud.) Korov.; 7. 阜康阿魏 *F. fukangensis* K. M. Shen; 8. 托里阿魏 *F. krylovii* Korov.; 9. 太行阿魏 *F. licentiana* Hand. -Mazz.; 10. 香阿魏 *F. moschata* (Reinsch.) K.-Pol. (*F. sumbul* Kauffm.); 11. 羊食阿魏 *F. ovina* Boiss.; 12. 山蛇床阿魏 *F. pseudooreoselinum* (Regel et Schmalh.) K.-Pol. (*F. kirilovii* M. Pimen.); 13. 新疆阿魏 *F. sinkiangensis* K. M. Shen; 准噶尔阿魏 *F. songorica* Pall.; 15. 荒地阿魏 *F. syreitschkovii* K. -Pol.; 16. 铜山阿魏 *F. tunshanica* Su。对荒地阿魏、多伞阿魏和裂叶阿魏的两个或三个居群分别

* 国家自然科学基金资助的项目。

本文承余孟兰、沈观冕老师帮助, 谨此致谢。

1988. 01. 05 收稿。

作了分析,种内成分基本一致。

(二) 方法 从干植物材料的醇-水粗提液中迅速分离黄酮体混合物的最好方法之一是双向或几次单向(不同展开剂)纸层析(PC)(中国科学院上海药物研究所,1981)。本实验基本采用 Harborne 等的微量分析方法(Harborne, 1984; Harborne et al., 1986),并参考了有关文献(中国科学院上海药物研究所,1981)。用于 PC 的展开剂有: BAW (正丁醇:冰醋酸:水, 4:1:5, 上层), TBA (叔丁醇:冰醋酸:水, 3:1:1), 15% 冰醋酸, Forestal (冰醋酸:浓盐酸:水, 30:3:10) CAW (氯仿:冰醋酸:水, 30:15:2, 下层), PAW (吡啶:冰醋酸:水, 5:12:4)。PC 分离用新华 3 号层析纸, PC 鉴定用新华 1 号层析纸。

取干叶约 5g, 粉碎后以 70% 乙醇提取, 浓缩后点样于层析纸使成一条横带, 以 BAW 展开, 斑带(UV 光下检测)用 70% 乙醇洗脱, 洗脱液分别以 15% 冰醋酸展开, 点样法同上, 继以甲醇洗脱。通常大多数黄酮体成分即得到较满意的分离, 在下述貳或貳元的 PC 鉴定过程中(至少各用三种展开剂)进一步检验分离效果, 若混有杂质(通常在 UV 光下混有非黄酮体成分特征的颜色或荧光, 或出现稍分离的或拖长尾的斑点), 则再作一到两次 PC 分离(TBA、15% 冰醋酸)进一步纯化, 由此本实验中的几种黄酮体组分(见下文)均获得较理想的分离效果。

最终的甲醇洗脱液直接用于 UV 光谱曲线测定(使用 Uvikon Kontron 860); 加入下列试剂少许测峰移: (1) NaOMe; (2) NaOAc; (3) NaOAc/H₃BO₃; (4) 5% AlCl₃; (5) 5% AlCl₃/4mol/LHCl。

再取部分甲醇液, 加入等量 2mol/L HCl, 于沸水浴中水解 2—3 小时或更长, 以乙酸乙酯萃取貳元, 下层水液用于糖的分析。貳元紫外光谱曲线测定同上, 并与标准品(quercetin, kaempferol, luteolin, apigenin 等)共同作 PC, 展开剂分别为 BAW, CAW, Forestal。

糖的 PC 以 PAW 和 BAW 为展开剂, 与标准品(葡萄糖、木糖、鼠李糖等的混合液)共同层析, 显色剂为苯胺邻苯二甲酸盐溶液, 风干后的纸在烘箱中(105℃)显色 5m, 于 UV 光下进一步检测。

各组分洗脱液与芦丁(槲皮素-3-鼠李葡萄糖貳)等标准品共同 PC, 以 BAW, TBA, 15% HOAc 展开, 计算 R_f 值。

二、结果与讨论

实验中至少获得 9 种不同的单体组分。组分 I—III 水解后均获得槲皮素; 此外, 组分 I 获得葡萄糖, 鉴定为槲皮素-3-葡萄糖貳; 组分 II 获得葡萄糖和鼠李糖, 鉴定为槲皮素-3-鼠李葡萄糖貳; 组分 III 获得鼠李糖, 鉴定为槲皮素-3-鼠李糖貳。组分 IV 和 V 水解后产生的貳元均为山奈酚; 组分 IV 水解产物的糖为葡萄糖, 鉴定为山奈酚-3-葡萄糖貳; 组分 V 则为葡萄糖和鼠李糖, 鉴定为山奈酚-3-鼠李葡萄糖貳。组分 VI—VIII 水解后均获得貳元芹菜素; 其水解产物的糖类分别是: 组分 VI, 葡萄糖, 鉴定为芹菜素-7-葡萄糖貳; 组分 VII, 葡萄糖, 经部分水解鉴定为芹菜素-7-双葡萄糖貳; 组分 VIII, 葡萄糖和鼠李糖, 鉴定为芹菜素-7-鼠李葡萄糖貳(化合物结构参见图 1)。组分 III、V、VII 的 R_f 值和 UV

光谱曲线与文献一致^[2,8], 水解后的甙元和糖与标准品对照一致; 其他成分与标准品对照一致。

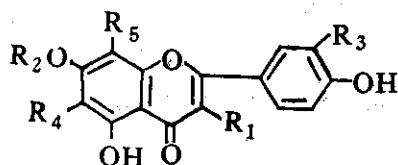


Fig. 1 (I) $R_1 = O\text{-glu}$; $R_2 = OH$; $R_3, R_4, R_5 = H$: quercetin-3-glucoside; (IV) $R_1 = O\text{-glu}$; $R_2, R_3, R_4, R_5 = H$: kaempferol-3-glucoside; (VI) $R_2 = glu$; $R_1, R_3, R_4, R_5 = H$: apigenin-7-glucoside; (IX) $R_1, R_2, R_3 = H$; $R_4, R_5 = glu$: Vicenin-2 (6, 8-di-C-glucosylapigenin).

组分 IX, UV 光谱曲线与芹菜素基本一致, 水解后未获得甙元, 以正戊醇萃取, 层析表明与水解前结构相同, 且未发现异构现象。与 Vicenin-2 (芹菜素-6, 8-C-双葡萄糖甙) 标准品对照层析 (BAW、Forestal、15% HOAc) 一致, 混合点样不分离, 故作此鉴定。

本文分析的 16 个种, 分别位于阿魏属的 4 个亚属。仅根据国产种类, 似乎难以对该属的化学分类作全面结论, 但下述几个特征是明显的:

1. 计有 13 种植物发现含有黄酮体成分, 包括黄酮醇类和黄酮类 (表 1), 其中以槲皮素糖甙最常见, 其次是芹菜素和山奈酚的糖甙, 大多为伞形科习见的成分。本科黄酮碳甙不多见, 继在前胡

族的另一个属山芹属 *Ostericum* Hoffm. 中发现存在芹菜素-6, 8-C-双葡萄糖甙后 (Harborne et al., 1986), 在阿魏属又有发现。两属总黄酮体成分接近, 这在一定程度上揭示了本族黄酮体成分的特征。

2. 作“阿魏”用的药用植物通常具有强烈的大蒜样臭味, 这是由挥发油中的二硫化合物, 如仲丁基丙烯基二硫化合物 (sec-butyl propenyl disulfide) 所致。表 1 中仅托里阿魏、阜康阿魏和新疆阿魏具有这种特征性气味, 恰恰是这三个种, 虽经重复实验, 均未发现可测量的黄酮体成分; 当然这并不排斥其他具臭味的阿魏属种类可能含有黄酮体成分。无独有偶, 同族的富含香豆素类的当归属 *Angelica* L. 的药用植物, 黄酮体成分也相当贫乏。(Harborne et al., 1986)。黄酮体成分是否与其他次生成分有某种相互消长的关系 (Crowden et al., 1969), 值得深入探讨。

3. 近前胡亚属 subgen. *Peucedanoides* 富含黄酮体成分, 尤其是槲皮素糖甙; 本亚属的国产种类几乎均分布在半湿润山坡、山谷或山脚, 且多为高大草本, 这在一定程度上提示了这些种生态、形态和化学特征的相关性和相似性。本属生长在干旱生境的种, 其甙元类型较复杂, 除槲皮素 (如灰色阿魏、里海阿魏) 外, 还有氧化程度较低的山奈酚 (如多伞阿魏) 和芹菜素 (如硬阿魏、荒地阿魏), 并可能有少量木樨草素 (见表 1)。因此, 甙元的类型似乎与生境条件有一定联系, 但结论有待对更多种进行分析。

4. 香阿魏与山蛇床阿魏均为山地分布的高大草本, 却未发现槲皮素类, 前者含丰富的芹菜素化合物, 包括碳甙 vicenin-2, 而后者黄酮体成分少 (可能含山奈酚糖甙)。二者花序不为典型的阿魏属类型, 虽被置于近前胡亚属 (Korovin, 1947), 但与另一中亚种单独为一组, 即 section *Euryangium* (Pimenov, 1977), 足见其特殊性, 其系统位置需作进一

表 1 阿魏属植物叶片中的黄酮体成分
Table 1 LEAF FLAVONOIDS OF FERULA SPECIES

Plant species	Flavonoids present		
	Flavanol glycosides	Flavone glycosides	Glycosyl flavones
SUBGEN <i>MERWIA</i>			
<i>F. fukangensis</i>	-	-	-
<i>F. sinkiangensis</i>	-	-	-
SUBGEN <i>NARTHEX</i>			
<i>F. krylovii</i>	-	-	-
<i>F. syreitschkovii</i>	-	Ap-7-rutinoside	-
<i>F. bungeana</i>	-	Ap-7-diglucoside	-
<i>F. canescens</i>	Qu-3-glucoside Qu-3-rhamnoside	Lu ?	-
SUBGEN <i>PEUCEDANOIDES</i>			
<i>F. dissecta</i>	Qu-3-glucoside Qu-3-rhamnoside	-	-
<i>F. ovina</i>	Qu-3-glucoside Qu-3-rhamnoside	-	-
<i>F. akitschkensis</i>	Qu-3-glucoside Km-3-glucoside	-	-
<i>F. songorica</i>	Qu-3-glucoside Qu-3-rutinoside	-	-
<i>F. licentiana</i>	Qu-3-glucoside	-	-
<i>F. tunshanica</i>	Qu-3-glucoside	-	-
<i>F. pseudooreoselinum</i>	Km?	-	-
<i>F. moschata</i>	-	Ap-7-glucoside Ap-7-diglucoside	Vicenin-2
SUBGEN <i>DOREMATOIDES</i>			
<i>F. caspica</i>	Qu-3-glucoside Qu-3-rhamnoside	-	-
<i>F. ferulaeoides</i>	Km-3-glucoside Km-3-rutinoside	-	-

Key: Km = kaempferol, Qu = quercetin, AP = apigenin, Lu = luteolin, Vivenin-2 = 6, 8-di-C-glucosylapigenin.

步研究。

5. 硬阿魏亦被视为近前胡亚属的成员 (Korovin, 1947), 但它的生态习性、果实结构和植体形态与荒地阿魏有一定相似性, 在黄酮体成分方面, 二种均含有芹菜素糖甙。将硬阿魏置于亚属 *Subgen. Narthex* 中似乎更合适。

6. 太行阿魏和铜山阿魏的黄酮体成分一致, 故支持将二者合并的观点, 后者作为太行阿魏的一个变种 (刘启新, 1986, 硕士论文)。

参 考 文 献

- [2] 中国科学院上海药物研究所, 1981: 黄酮体化合物鉴定手册, 科学出版社。
- [3] 江苏新医学院, 1977: 中药大辞典(上), 上海人民出版社, 1186—1187。
- [4] 沈观冕、热米力、杨戈、徐朗然, 1975: 新疆药用阿魏的两个新种及其应用, 植物分类学报 13(3): 88—92。
- [5] Borisov, V. N., M. G. Pimenov and A. I. Bankovskii, 1977: Distribution of Some Biologically Active Compounds in the Genus *Ferula* According to IR and UV Spectroscopic and Thin Layer Chromatographic Data. *Russ. Resur.* 13(2): 276—291.
- [6] Crowden, R. K., J. B. Harborne and V. H. Heywood, 1969: Chemosystematics of the Umbelliferae—A General Survey. *Phytochemistry* 8: 1963—1984.
- [7] Korovin, E. P., 1947: Gen. *Ferula* (Tourn.) L. Monog. Illus.
- [8] Harborne, J. B., 1967: Comparative Biochemistry of the Flavonoids. Academic Press, London and New York.
- [9] Harborne, J. B., 1984: *Phytochemical Methods*. 2nd edn., Chapman and Hall, London.
- [10] Harborne, J. B., V. H. Heywood and X. Y. Chen, 1986: Separation of *Ostericum* from *Angelica* on the Basis of Leaf and Mericarp Flavonoids. *Biochem. Syst. Ecol.* 14(1): 81—83.
- [11] Pimenov, M. G., 1977: Review of Species of *Euryangium* Section of the Genus *Ferula* *Byull. Mosk. O-Va. Ispyt. Priro. Otd. Biol.* 84(5): 106—111.

CHEMOTAXONOMIC STUDIES IN *FERULA* OF CHINA ON THE BASIS OF FLAVONIDS

CHEN XIAO-YA

(Department of Biology, Nanjing University, Nanjing)

LIU QI-XIN

(Jiangsu Institute of Botany, Nanjing)

Abstract Sixteen species of *Ferula* L. (Umbelliferae) were examined for their leaf flavonoids, and at least 9 glycosides of quercetin, kaempferol and apigenin are detected in 13 species. While most of the constituents reported are common in the Umbelliferae, the unusual one, apigenin-6, 8-C-diglucoside, which was found in *Ostericum* Hoffm. in an earlier survey has been detected in *F. moschata* (*F. sumbul*). The three species (*F. sinkiangensis*, *F. fukangensis* and *F. krylovii*) from which flavonoids have not been found, are all medicinal plants with strong garlicky odor due to a high concentration of essential oils containing disulfides.

The subgenus *Peucedanoides* is found to be rich in quercetin glycosides, and the aglycon pattern seems to have some relationship with habitat conditions in the genus: the species occurring in comparatively humid habitats are often large herbs and often characterized by the presence of quercetin, while those growing in dry habitats contain apigenin kaempferol, as well as quercetin. Nevertheless, any conclusion with certainty needs examining more species of the genus.

It is interesting to note that *F. moschata*, from which the glycosylapigenin was found, and *F. pseudooreoselinum*, which probably has a trace amount of kaempferol glycoside, are peculiar in *Ferula* in their inflorescence morphology. The phytochemic results also raise a suspicion against their systematic position within the genus.

F. bungeana, previously placed in the subgenus *Peucedanoides*, has relatively great similarities with *F. syreitschkowii* of the subgenus *Narthex* in their general morphology and fruit anatomy. In the present survey apigenin-7-glycoside is detected from both, and thus it seems

more suitable to transfer the former species into the subgenus *Narthex*.

The same compounds have been found in *F. licentiana* and *F. tunshanica*, which also share the characters of morphology and anatomy. The fact does support the view that the latter should be included in *F. licentiana* as a variety.

Key words *Ferula*; Umbelliferae; flavonols; flavones; chemotaxonomy

会议消息

全国系统与进化植物学青年研讨会将在北京举行

中国植物学会青年工作委员会与中国科学院植物研究所系统与进化植物学开放研究实验室定于1989年10月15日至19日在北京联合举办“全国系统与进化植物学青年研讨会”，拟对现代科学最新成就对植物系统与分类学研究的影响与贡献给以充分讨论与评价；对本学科的研究历史和现状进行客观总结，并预测其可能的发展方向。会上将讨论方法论及各种有关的学术思想和技术手段等方面的问题，并就国内外最新发展动态进行交流和总结。会议将邀请有关学科10余名教授和专家，参加讨论并解答有关问题。参加会议的同志(年龄限39周岁以下)请准备论文1—3篇，并函索正式报名表。

联系处：北京100093，香山，南辛村20号，中科院植物园内标本馆，开放实验室青年研讨会秘书组。

本刊讯

全国首次数量分类学学术交流会将在北京召开

数量分类学是一门新兴的边缘学科，在国内从七十年代已开始研究工作，并日益受到广大生物学家的重视。为了更进一步交流经验，促进学科的发展，召开一次全国性学术交流会已是广大同行盼望已久的事。植物学会分类专业委员会接受大家的倡议，并且已经得到中国植物学会常务理事会议同意，决定于1989年10月25—28日在北京香山召开“全国首次数量分类学学术交流会”。

会议内容：(1) 进行数量分类学学术交流；(2) 讨论有关数量分类学的发展和今后国内有关学术方面的联系与组织工作。交流论文要求具有一定学术水平，为尚未发表的近期研究成果或今年年内已发表的成果。论文内容包括数量分类理论、方法及其应用研究。应用研究不限于植物学，有关动物、微生物以及农、林、医和环境等学科的应用论文皆受欢迎。

准备参加会议的代表可将论文摘要(500—1000字)和预交的会务费10元于7月底以前寄给“北京市香山南辛村20号，中国科学院植物研究所(邮政编码100093)数量分类学学术会议筹备组 刘建革同志”。

会议代表的食宿费、旅差费自理，并需缴纳一定量的会务费。欲知有关会议的具体安排，可尽速与会议筹备组取得联系。

全国首次数量分类学学术交流会筹备组